



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 2491

To link to this article :

URL : <http://dx.doi.org/10.1051/mattech:2008009>

To cite this version : Dibandjo, Philippe and Bois, Laurence and Mollet, L. and Sigala, C. and Chiriack, R. and Estournès, Claude and Durand, Bernard and Miele, Philippe (2007) [*Monolithes de silice et de carbone à porosité hiérarchisée obtenus par frittage SPS*](#). Matériaux & Techniques, vol. 95 (n° 4 - 5). pp. 251-258. ISSN 0032-6895

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

Monolithes de silice et de carbone à porosité hiérarchisée obtenus par frittage SPS

P. Dibandjo¹, L. Bois¹, L. Mollet¹, C. Sigala¹, R. Chiriac¹, C. Estournès^{2,3}, B. Durand² et P. Miele¹

¹ LMI, UMR 5615, Université Claude Bernard-Lyon 1, 43 Bd. du 11 novembre, 69622 Villeurbanne, France

e-mail : laurence.bois@univ-lyon1.fr

² CIRIMAT, UMR 5085, UPS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

e-mail : bdurand@chimie.ups-tlse.fr

³ Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) du CNRS, MHT, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

e-mail : estourne@chimie.ups-tlse.fr

Mots-clés :

Frittage SPS ; silice ; carbone ; mésoporosité

Résumé – La silice SBA-15 et le carbone CMK-3 possèdent une grande surface spécifique et un volume important de mésopores ordonnés dans une symétrie hexagonale (groupe d'espace $p6\ mm$). Il est nécessaire de préserver leurs caractéristiques lors de la mise en forme de ces matériaux, pour un grand nombre d'applications.

Le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) des poudres a été effectué sans charge ou avec une charge uniaxiale de 25 MPa et à des températures de 600 à 800 °C pour la silice et 1100 à 1300 °C pour le carbone, pendant 5 minutes.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote montrent que les monolithes obtenus conservent une surface spécifique élevée (300 à 500 m²/g) et un volume mésoporeux de l'ordre de 0,7 cm³/g. La coexistence de la mésoporosité et d'une macroporosité interconnectée de volume voisin est observée par MEB (Microscopie Électronique à Balayage) et MET (Microscopie Électronique en Transmission). En outre, l'organisation de la mésoporosité est partiellement maintenue comme le mettent en évidence la DRX (Diffraction des Rayons X) et la MET.

Key words:

Spark Plasma Sintering; silica; carbon; mesoporosity

Abstract – Silica and carbon monoliths with hierarchical porosity prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). Silica SBA-15 and carbon CMK-3 display a high specific surface area and an important mesoporous volume. The mesopores are organized in a hexagonal symmetry (space group $p6\ mm$). It can be interesting to preserve these characteristics during the processing of these powders for several applications.

The Spark Plasma Sintering of these powders has been realized with or without uniaxial pressing of 25 MPa and at temperatures ranging from 600 to 800 °C and from 1100 to 1300 °C, for silica and carbon, respectively.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms show that the high surface area of the powders is preserved in the derived monoliths (300 to 500 m²/g) whereas the mesoporous volume of the latter is around 0.7 cm³/g. The coexistence of interconnected mesoporosity and macroporosity with similar volumes has been observed by SEM (Scanning Electron Microscopy) and TEM (Transmission Electron Microscopy). Moreover, the organization of the mesoporosity is partially maintained as it has been evidenced by X-ray diffraction analysis and TEM (Transmission Electron Microscopy).

Les matériaux mésoporeux reçoivent de nombreuses applications dans des domaines variés, mais qui sont toujours liées aux surfaces spécifiques élevées qu'ils possèdent et à la sélectivité géométrique vis-à-vis des molécules qu'ils sont susceptibles d'accueillir en vue d'éventuelles réactions. Pour atteindre les performances souhaitées, il est quelquefois nécessaire de concilier dans le même solide mésoporosité et macroporosité (voire micro) et de réaliser ainsi un édifice actuellement qualifié « à porosité hiérarchisée » [1]. Nous pouvons citer comme exemples les remplissages de colonnes de chromatographie qui doivent assurer à la fois un écoulement suffisamment rapide de l'éluant et un contact important avec la phase stationnaire [2]. Les solides qui possèdent des mésopores et des macropores de volume voisin et suffisamment important permettent d'atteindre cet objectif.

Tableau 1. Température et contrainte appliquée. Retrait total, masse volumique apparente et mesurée.

Table 1. Temperature and applied pressure. Total shrinkage, apparent and measured densities

Échantillon	Température (°C)	Contrainte (kN)	Masse volumique hélium (g/cm ³)	Masse volumique apparente (g/cm ³)	Retrait linéaire (%)
S1	600	0	2,234	0,520	
S2	600	1,3 (25 MPa)	2,374	0,691	33,5
S3	800	0	2,306	0,687	31,3
C1	1100	1,3 (25 MPa)	2,104	0,613	19,3
C2	1300	1,3	2,051	0,716	32,9

Les matériaux mésoporeux préparés par structuration à l'aide de milieux micellaires ou par nanomoulage dans des moules rigides, présentent en outre une mésoporosité ordonnée avec une distribution de la taille des pores très étroite. La liste des composés obtenus avec ces caractéristiques structurales est longue ; elle englobe en particulier les silices, les carbones, mais également des composés non oxydes.

Les matériaux à porosité hiérarchisée sont obtenus la plupart du temps sous forme de monolithes qui résultent de la réplique de blocs [3,4] ou de poudre [5] de silice poreuse, mais ils peuvent aussi être préparés par pastillage puis frittage d'une poudre qui initialement n'est pas obligatoirement mésoporeuse mais qui le devient après un traitement chimique approprié [6,7].

Le frittage « SPS » est une technique très performante qui permet d'élaborer des pastilles résistantes, à température considérablement plus basse que par frittage classique [8].

Elle est de plus en plus souvent mise en œuvre pour résoudre des problèmes très délicats, y compris dans le domaine industriel. Ces avantages proviennent de la vitesse très grande de frittage qui évite le grossissement des grains et qui limite les réactions aux surfaces des grains ; d'ailleurs, par cette méthode des composés à gradients de porosité ont été préparés [9].

Nous avons fritté par la méthode SPS des poudres de silice SBA-15 [10, 11] et de carbone CMK-3 [12]. Ces poudres possèdent une grande surface spécifique, un volume important de mésopores organisés selon une symétrie hexagonale. Il est primordial de réussir à les mettre en forme en conservant leurs caractéristiques texturales uniques [13].

Techniques expérimentales

Préparation des poudres

La silice a été préparée par hydrolyse de TEOS et structuration simultanées par un milieu micellaire constitué d'une solution aqueuse de tensioactif Pluronic123 (poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) selon la méthode proposée initialement par Zhao et al. [10]. La silice de type SBA-15 obtenue, céramisée à 500 °C possède les caractéristiques texturales rassemblées dans le tableau 1. La grande surface spécifique est associée à un volume important de mésopores cylindriques dont les diamètres sont bien calibrés et qui s'ordonnent selon une symétrie hexagonale conduisant au groupe d'espace bidimensionnel $p6mm$. Il faut également noter la présence de nombreux micropores connectés aux mésopores qui non seulement contribuent à la surface spécifique, mais qui jouent aussi un rôle important dans les processus de répliques [12].

Le carbone CMK-3 est issu de la réplique de la silice SBA-15 précédente en suivant le mode opératoire décrit par S. Jun et al. [11]. La silice imprégnée par une solution de sucrose apportant le carbone est pyrolysée à 900 °C sous azote. Le composite carbone-silice obtenu est débarrassé de la silice par lavage avec de la soude molaire.

Après caractérisation, les poudres ainsi préparées sont frittées dans l'appareil « SPS ».

Frittage SPS

Le frittage a été réalisé avec l'instrument « SPS 2080 SUMITOMO du centre CIRIMAT

de Toulouse », soit en l'absence de charge soit avec une charge de 1,3 kN (25 MPa) appliquée dès le départ de l'expérience ou au cours du chauffage. La vitesse d'échauffement est celle mise habituellement en œuvre ($100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) et la température maximale atteinte est 600 ou 800 $^{\circ}\text{C}$, avec la silice (échantillons S1, S2 et S3) et 1100 à 1300 $^{\circ}\text{C}$ pour le carbone (échantillons C1 et C2). Dans ce dernier cas, l'expérience est conduite sous atmosphère d'azote.

Des analyses thermomécaniques ont été effectuées avec un équipement TMA, Mettler Toledo TMA/SDTA 840) sur des poudres de silice sous atmosphère d'air de 30 à 600 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffe de $60\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Caractérisation

Outre la vérification par analyse chimique de la pureté des poudres de départ, les caractérisations concernent les propriétés morphologiques et structurales des solides.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec un diffractomètre Philipps Xpert PANalytical muni d'un monochromateur arrière et utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Les intensités de diffraction aux petits angles ont été collectées entre $0,5^{\circ}$ et 5° en 2θ avec un pas de $0,016^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 200 s par pas.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été tracées à 77K avec un sorptomètre 1900 FISON. Les échantillons examinés ont été au préalable dégazés pendant 4 heures à 150 $^{\circ}\text{C}$. La surface spécifique est calculée à partir de la droite BET tracée pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3. La distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores est déterminée par la méthode BJH dans le domaine de pression relative $0,4 < P/P_0 < 0,95$.

L'appareil ACCUPYC 1330 MICROMERITICS a fourni les valeurs de densité à l'hélium des frittés.

Les observations de microscopie électroniques à balayages effectuées avec un HITASHI S800 à 15 kV ont porté sur des échantillons métallisés. Les images de microscopie à transmission ont été réalisées avec un TOPCON EM002B fonctionnant à 200 kV. La poudre résultant du broyage d'un fragment de pastille frittée, était déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

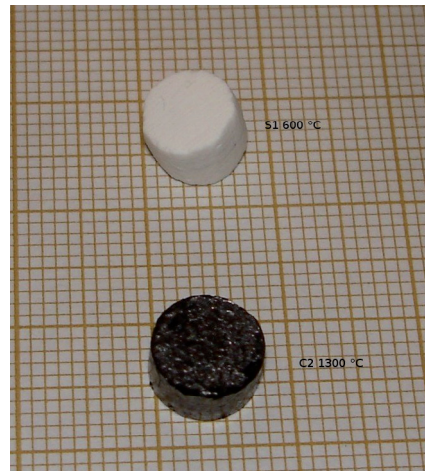


Fig. 1. Photos des frittés de silice et de carbone.

Fig. 1. Images of sintered silica and carbon samples.

Résultats

Densification

Les pastilles de silice et de carbone cylindriques obtenues après frittage SPS ont un diamètre de 0,8 mm et une hauteur de quelques mm (3 à 5 mm) figure 1.

Les courbes de densification tracées en fonction du temps au cours de la montée en température font apparaître un retrait linéaire important qui s'effectue en général en une seule étape, dans le cas de la silice, lorsque la pression est appliquée figure 2a. Avec le carbone, un retrait partiel observé à partir de 600 $^{\circ}\text{C}$, précède la brusque densification figure 2b. Dans le tableau 1 sont rassemblées les températures et les valeurs des contraintes appliquées au cours du frittage. Ce tableau indique également pour chaque échantillon le retrait total enregistré à la fin de l'expérience, la masse volumique apparente calculée d'après la masse et les dimensions de ces pastilles, ainsi que les masses volumiques déterminées à l'hélium. Les valeurs de retrait et les masses volumiques apparentes augmentent sensiblement avec la température et la contrainte. Pour la silice nous constatons que l'application de la contrainte de 25 MPa à 600 $^{\circ}\text{C}$ provoque à peu près le même effet qu'une augmentation de la température de 200 $^{\circ}\text{C}$.

Détermination du volume poreux

Comme pour les poudres de départ, les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des pastilles sont de type IV [14]

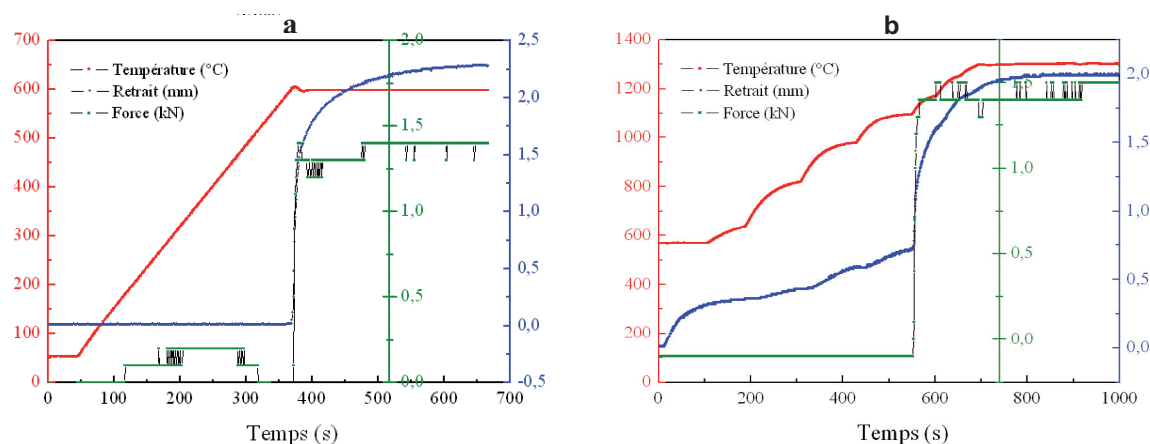


Fig. 2. Courbes de densification en fonction du temps de la silice S2 (a) et du carbone C2 (b).

Fig. 2. Densification curves as function of time for silica S2 (a) and carbon C2 (b).

Tableau 2. Caractéristiques texturales.

Table 2. Textural characteristics.

Échantillon	Volume poreux total (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Volume macroporeux (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	Diamètre des pores (moyen) (nm)	Diamètre des pores (maximum) (nm)
Silice	1,06	1,02		450	11,25	10,4
S1	1,48	0,84	0,64	380	11,8	12,2
S2	1,03	0,67	0,36	323	11,3	12,2
S3	1,02	0,64	0,38	298	10,9	10,2
Carbone		0,69		770	4,7	4,3
C1	1,16	0,50	0,66	706	4,6	4,1
C2	0,91	0,42	0,49	743	4,6	4,2

(Fig. 3a). La boucle d'hystérésis pour la silice est caractérisée par une marche assez abrupte aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption ce qui lui confère un type H1 [15]; La boucle d'hystérésis du carbone avec une marche à l'adsorption moins raide est de type H2 (Fig. 3a).

La surface spécifique et le volume mésoporeux ont diminué après frittage, mais conservent des valeurs élevées (Tab. 2). La moyenne du diamètre des mésopores ainsi que le maximum bien marqué de la distribution du volume poreux en fonction de la taille (Fig. 3b) restent inchangés ou ont plutôt tendance à augmenter. Une petite marche située autour de $P/P_0 = 0,9$ doit être attribuée à la création d'un faible volume mésoporeux intergranulaire.

Nous avons calculé le volume macroporeux (V_{macro}) (Tab. 2) en utilisant la relation suivante :

$$V_{macro} = 1/\rho_a - 1/\rho_h - V_{més0}$$

dans laquelle ρ_a est la masse volumique apparente, ρ_h masse volumique à l'hélium et $V_{més0}$ volume mésoporeux, sont des grandeurs mesurées. Cette relation est valide

dans la mesure où nous pouvons négliger le volume microporeux.

Pour la silice, le volume macroporeux est inférieur à celui du volume mésoporeux. Il diminue lorsque la température augmente ou lorsque la charge est appliquée. Pour le carbone, V_{macro} est supérieur à $V_{més0}$ mais diminue aussi lorsque la température augmente.

Organisation de la porosité

Les diagrammes de DRX aux petits angles sont reportés sur la figure 4. Un pic intense situé à $0,88^\circ$ et un autre beaucoup plus faible aux alentours de $1,54^\circ$ en 2θ , sont observés avec l'échantillon S1 (Fig. 4). Les distances interréticulaires correspondantes, 10,0 nm et 5,74 nm, permettent d'attribuer ces réflexions à la phase de structure hexagonale avec les indices respectifs (10) et (20). Pour l'échantillon S3, ces réflexions sont très atténuées. Dans le cas des frittés de carbone (échantillon C1) (Fig. 4), un seul pic intense enregistré vers $1,06^\circ$ conduit à une distance de 8,33 nm.

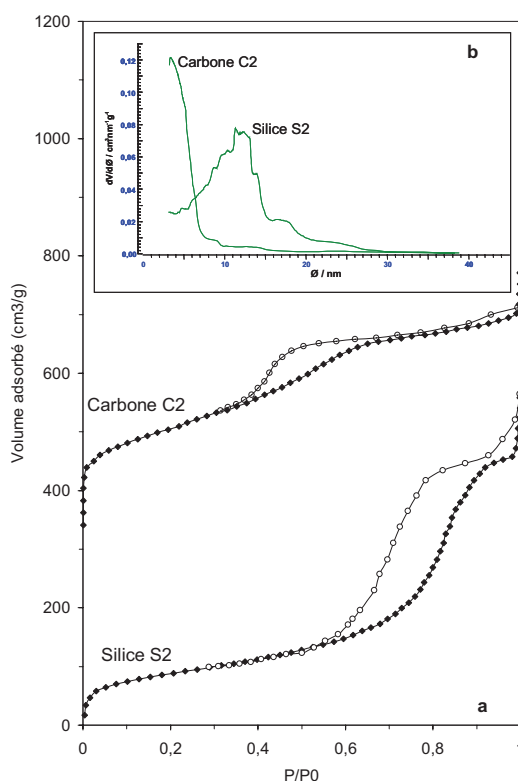


Fig. 3. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (a) et distributions BJH de taille de pores (b) (d'après la branche d'adsorption) de la silice S2 et du carbone C2 frittés.

Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a) and BJH pore sizes distributions (b) (from the adsorption curve) of sintered silica S2 and carbon C2.

L'organisation est mise en évidence avec les images TEM (Fig. 5). Sur l'image de la silice figure 5a, des canaux parallèles fortement contrastés sont distants de 11,1 nm. Entre ces canaux espacés, nous parvenons à distinguer aussi des canaux (secondaires) écartés de 2,7 nm environ. Les nombreux clichés révèlent toujours un ordre dans la répartition des pores, mais les distances entre les canaux principaux sont très variables (de 9 à 11 nm). Pour le carbone (Fig. 5b), les canaux parallèles observés sont toujours distants de 8,4 nm en bon accord avec la valeur de la distance $d(10)$ calculée d'après la DRX.

Les clichés MEB de la figure 6 confirment l'existence d'une macroporosité d'une taille essentiellement submicronique.

Discussion

Nous avons comparé les propriétés des monolithes avec celles des pastilles obtenues par frittage naturel conventionnel aux mêmes températures. Dans ce cas, pour réaliser la cohésion de la pastille, il faut

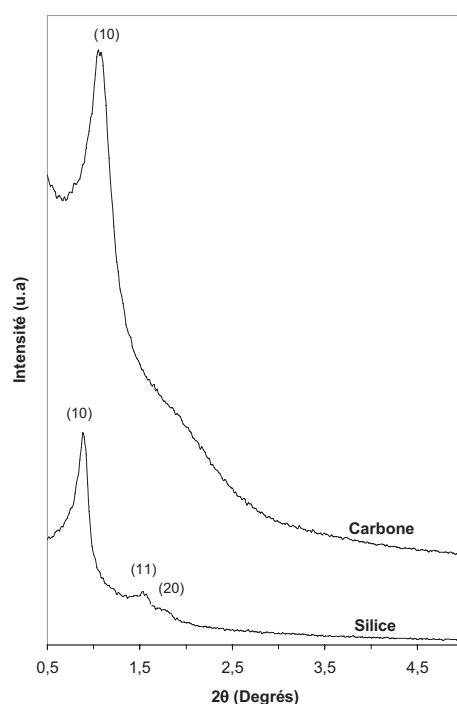


Fig. 4. Diffractogrammes de rayons X aux petits angles d'une silice S1 et d'un carbone C1 frittés.

Fig. 4. Small angles X-ray diffractograms for sintered silica S1 and carbon C1.

compacter suffisamment la poudre de silice ce qui provoque un écrasement des canaux mésoporeux. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote montrent que le volume des pores a fortement diminué de l'ordre de 50 % conformément aux observations de Galarneau et al. [13] et Hartmann et al. [16]. L'activité catalytique de telles pastilles se trouve fortement réduite [17].

Dans des conditions similaires, pour le carbone il n'est même pas possible d'obtenir une pastille.

Nous avons reproduit le frittage naturel en traçant la courbe d'analyse thermomécanique (TMA) sans charge entre l'ambiante et 600 °C avec la poudre de silice (Fig. 7a). Cette courbe met en évidence vers 150 °C une dilatation (environ 2 %) due au départ de substances adsorbées, essentiellement de l'eau ; un pic large endothermique associé à ce phénomène est enregistré sur la courbe d'analyse thermique simulée (SDTA) (Fig. 7b). Cette dilatation est suivie d'un retrait qui se poursuit jusqu'à 600 °C, mais qui n'atteint que 1 % après refroidissement, valeur sans commune mesure avec celle des retraits des pastilles frittées SPS. Après ces expériences de TMA, la poudre ne présente aucune cohésion.

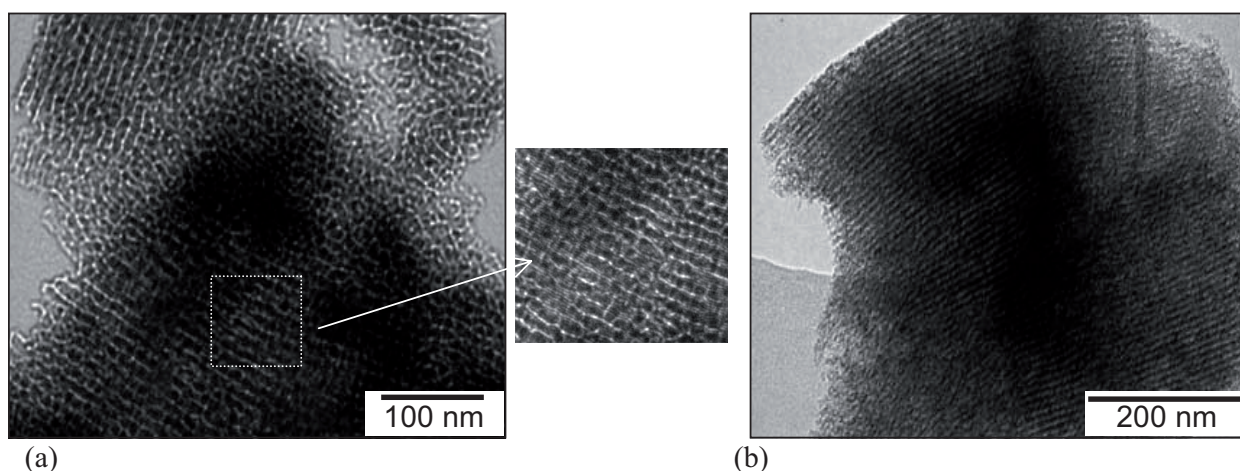


Fig. 5. Images TEM des frittés de silice S1 (a) et de carbone C1 (b).

Fig. 5. TEM images of sintered silica S1 (a) and carbon C1 (b).

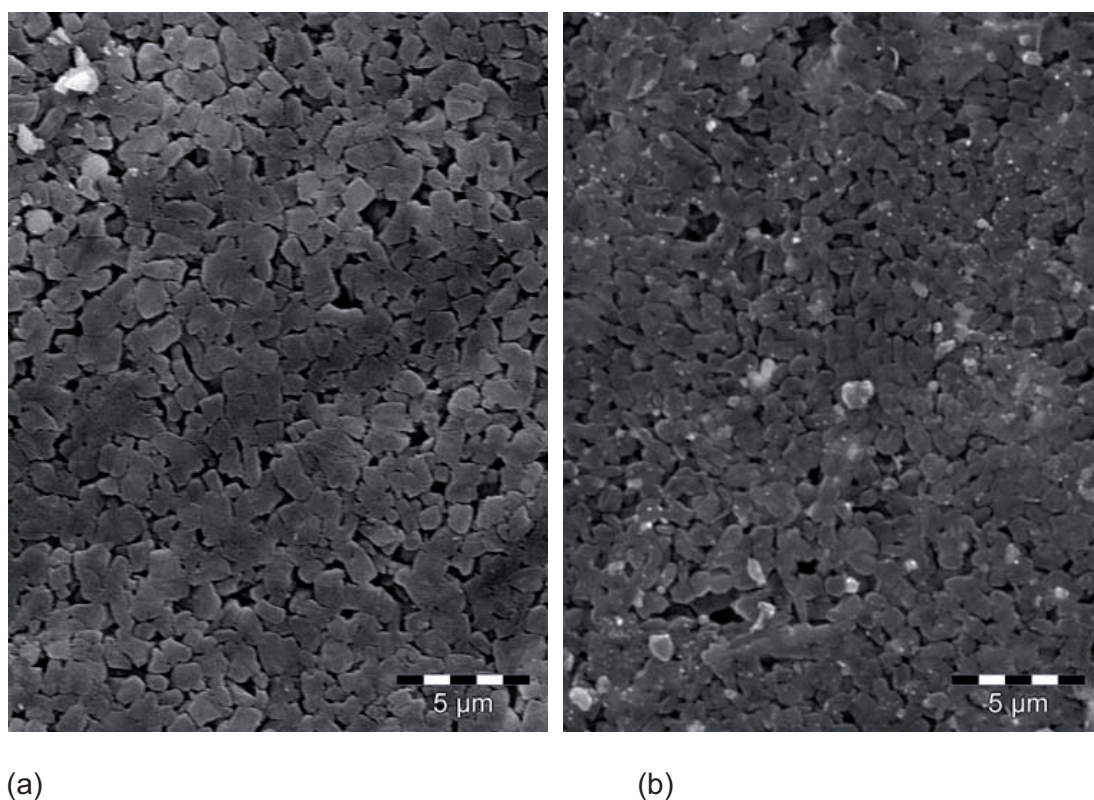


Fig. 6. Images MEB des frittés de silice S1 (a) et de carbone C1 (b).

Fig. 6. SEM images of sintered silica S1(a) and carbon C1(b).

Les propriétés des frittés « SPS » sont dues aux avantages de cette technique qui privilégie les réactions de surface en évitant le grossissement des grains, d'autant plus que l'expérience se déroule à basse température.

Lorsque la température reste modérée et avec les valeurs de contrainte mises en œuvre (0 ou 25 MPa), la mésoporosité du matériau est préservée dans une large mesure (70 à 80 % pour la silice, 50 % pour

le carbone) et la consolidation de l'édifice par coalescence partielle des particules génère la macroporosité. L'élimination des micropores au profit des mésopores provoque une légère augmentation du diamètre de ces derniers conformément aux observations effectuées lors du traitement thermique des composés mésoporeux [18]. La diminution de la surface spécifique est essentiellement liée à la disparition de la microporosité ouverte accompagnée également de celle de la

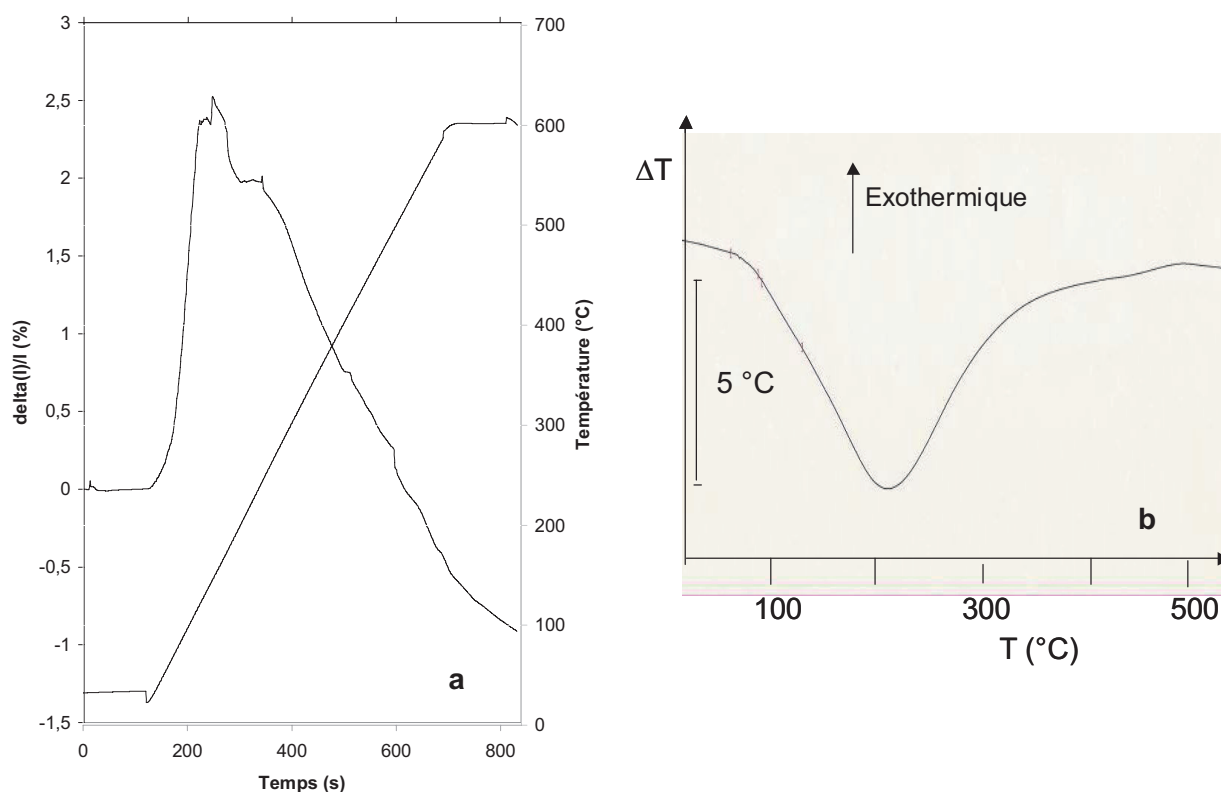


Fig. 7. Courbes d'analyse thermomécanique (a) et d'analyse thermique simulée (b) de la silice.

Fig. 7. Thermomechanical curves (a) and simulated thermal analysis (b) for silica.

porosité fermée qui se manifeste par un léger accroissement de la densité à l'hélium (Tab. 2).

La technique « SPS » permet de maintenir l'organisation des mésopores sans profonde modification. Ce résultat est en accord avec les études concernant l'évolution de la nanostructure des silices et des carbones pulvérulents mésoporeux en fonction de la température. Pour les silices SBA-15, la stabilité des mésopores jusqu'à une température voisine de 1000 °C [11] dépend énormément de l'épaisseur des parois [13]. Pour les carbones CMK-3, l'ordre disparaît lorsque la phase turbostratique du carbone cède la place à la phase graphitique, soit vers 1600 °C [19]. Il faut toutefois signaler une différence de comportement entre les silices et les carbones frittés. Dans les pastilles de silice, l'augmentation irrégulière de l'écart entre les canaux mésoporeux conduit à un paramètre a de la maille hexagonale, 11,6 nm, plus grand que celui de la maille de départ 11 nm. Au contraire dans le cas du carbone, les canaux restent régulièrement espacés et le paramètre initial 9,6 nm n'a que peu varié. Comme la nature des liaisons et donc les températures de frittage du carbone et de la silice sont différentes, il est difficile de rechercher une explication précise ; nous

pouvons cependant remarquer que l'épaisseur des parois des mésopores est plus importante dans le carbone ~ 5 nm que dans la silice $\sim 1,5$ nm, ainsi que le rapport épaisseurs des parois/diamètre des pores.

Conclusion

Les avantages de la méthode de frittage « SPS » ont permis de réaliser des monolithes de silice et de carbone alliant mésoporosité et macroporosité avec une densité correspondant à 25 ou 30 % de la densité théorique du composé. Les propriétés mécaniques de ces objets en autorisent leurs manipulations et les rendent susceptibles d'applications dans les domaines nécessitant des matériaux poreux et adsorbants. Par rapport aux poudres de départ, le volume mésoporeux a légèrement diminué mais conserve une valeur élevée ($0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour la silice et $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour le carbone), comme la surface spécifique qui se maintient respectivement à $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la silice et le carbone. Enfin l'organisation initiale des mésopores caractérisée par une structure appartenant au groupe d'espace $p6 \text{ mm}$ n'est que peu perturbée par ce type de frittage, surtout en ce qui concerne le carbone.

L'ordre des mésopores de la silice frittée à 800 °C semble plus affecté que ne le laissait prévoir des études en fonction de la température effectuées antérieurement.

La réussite de la préparation des monolithes mésoporeux en carbone, composé covalent typique, plus difficile à fritter que la silice nous encourage à envisager d'appliquer cette méthode de frittage à des matériaux nitrure mésoporeux.

Remerciements

Nous remercions le Professeur Jean-Pierre Deloume du Laboratoire d'Applications de la Chimie à l'Environnement, UMR 5634 de l'Université Claude Bernard-Lyon I, de nous avoir permis d'effectuer les mesures de densité.

Références

- [1] R. Backov, *Soft Matter* **2** 452-464 (2006)
- [2] D. Lubda, N. Lindner, M. Quaglia, C. du Fresne von Hohenesche, K.K. Unger, *J. Chromatogr. A* **1083** (2005) 14-22
- [3] A.H. Lu, J.H. Smatt, M. Linden, *Adv. Func. Mater.* **15** (2005) 865-871
- [4] Z.G. Shi, Y.Q. Feng, L. Xu, S.L. Da, Y. Liu, *Mat. Chem. Phys.* **97** (2006) 472-475
- [5] L. Wang, S. Lin, K. Lin, C. Yin, D. Liang, Y. Di, P. Fan, D. Jiang, F.-S. Xiao, *Microporous. Meso. Mater.* **85** (2005) 136-142
- [6] E.S. Toberer, R. Seshradi, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2244-2246
- [7] E.S. Toberer, T.D. Schladt, R. Seshradi, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1462-1463
- [8] M. Nygren, Z. Shen, *Solid State Sci.* **5** (2003) 125-131
- [9] M.J. Suk, S.I. Choi, Sung-Il, J.S. Kim, Y.D. Kim, Ji-Soon, Y.S. Kwon, *Met. Mater. Int.* **9** (2003) 599-603
- [10] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmela, G.D. Stucky, *Science* **279** (1998) 548-542
- [11] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Oshuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10712-10723
- [12] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11465-11471
- [13] A. Galarneau, D. Destier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catalysis Today* **68** (2001) 191-200
- [14] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1739-1758
- [15] K.S.W. Sing, D.H. Everett, J. H. Haynes, R.A.W. Hall, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienewska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603-609
- [16] M. Hartmann, A. Vinu, *Langmuir* **18** (2002) 8010-8016
- [17] J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, B.F. Chmelka, *J. Catalysis* **221** (2004) 400-412
- [18] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, P. Miele, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 313-317
- [19] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, S.H. Joo, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.* **60** (2003) 139-149